

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114757

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl.

C07C315/04
B41M 5/30
C07C317/22
// C07B 61/00

(21)Application number : 2000-311500

(71)Applicant : NICCA CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.2000

(72)Inventor : KAMEOKA IKUO
TSUGE YOSHIKI
NISHIKAWA MAKOTO
TAKAHASHI TOSHIAKI

(54) METHOD FOR PRODUCING 3,3'-DIALLYL-4,4'-DIHYDROXYDIPHENYL SULFONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing 3,3'-diallyl-4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone useful as a developer for heat-sensitive recording materials in high yield in a slight production amount of a component causing halation.

SOLUTION: This method for producing 3,3'-diallyl-4,4'-dihydroxydi-phenyl sulfone is characterized by adding 0.5-20 equivalent amount of acid to an alkali contained in 4,4'-diallyloxy-diphenyl sulfone and subjecting the above compound to thermal rearrangement reaction in the method for producing 3,3'-diallyl-4,4'- dihydroxydiphenyl sulfone by carrying out thermal rearrangement of 4,4'- diallyloxydiphenyl sulfone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-114757

(P 2 0 0 2 - 1 1 4 7 5 7 A)

(43)公開日 平成14年4月16日(2002.4.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C07C315/04		C07C315/04	2H026
B41M 5/30		317/22	4H006
C07C317/22		C07B 61/00	4H039
// C07B 61/00	300	B41M 5/18	108

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全10頁)

(21)出願番号	特願2000-311500(P 2000-311500)	(71)出願人	000226161 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目23番1号
(22)出願日	平成12年10月12日(2000.10.12)	(72)発明者	亀岡 郁雄 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内
		(72)発明者	柘植 好揮 福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内
		(74)代理人	100075351 弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

(57)【要約】

【課題】感熱記録材料の顔色剤として有用な3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることができる3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供する。

【解決手段】4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法において、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して0.5~2.0当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応させることを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法において、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して0.5~20当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応させることを特徴とする3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項2】 4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して、0.01~1重量%のアミン化合物及び/又は0.01~1重量%の酸化防止剤を添加する請求項1記載の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、感熱記録材料の顔色剤として有用な3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることができる3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録材料の顔色剤として有用な物質であり、さまざまな製造方法が試みられている。例えば、特開昭60-169456号公報には、感熱記録における顔色剤として有用な新規なフェノール性化合物として、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン又はそのアルカリ金属塩とアリルハライドを反応させ、次いで転位させる3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法が提案されている。また、特開昭61-89090号公報、特開昭62-53957号公報には、地肌カブリの少ない3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法として、3-アリル-4'-アリルオキシ-4-ヒドロキシジフェニルスルホンを4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの5~20重量%とし、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの生成率を90重量%以下に抑制して加熱転位反応を終了させる方法が提案されている。反応混合物をアルカリ液で抽出し、酸析したのち、ジクロロアルカン系溶剤と芳香族系溶剤とアルコール系又はグリコール系溶剤の混合溶剤を用いて再結晶により精製し、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得ている。さらに、特開平11-29549号公報には、高感度で湿熱時の地肌カブリ成分が少なく、画像安定性に優れた感熱記録材料の顔色化合物として、DSC (Te)

が149℃以上であり、Cu-K α 線による粉末X線回折法において、少なくとも回折角(2 θ) [°] 7.2及び22.0にピークをもつX線回折図により特徴づけられる結晶型であり、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの含量が96重量%以上の結晶を含有する感熱記録材料が提案されている。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを高沸点の不活性非水溶性有機溶剤中で加熱転位させ、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの生成量を89~93重量%にして反応を終了し、アルカリ水溶液で抽出したのち、塩酸にて部分中和し、活性炭を用いて精製し、次いで酸水溶液中に導いて結晶を析出させるか、あるいは、アルカリ水溶液で抽出後、水及び非水溶性有機溶媒を加え、さらに塩酸にて部分中和して、水層と油層を分離し、水層に酸水溶液を添加することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得ている。感熱記録材料の顔色剤として用いる3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの中に、加熱転位反応で生成する5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダン、3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン、3-アリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどの副生成物が多く含まれると、地肌カブリが激しくなる。上記の製造方法では、転位反応時に副生する地肌カブリ成分が多いために、その除去が不十分となって地肌カブリが発生したり、あるいは、地肌カブリ成分の除去が十分にできても、収率が低くなり、安価で工業的に製造するには難点がある。このために、純度が高く地肌カブリ成分の少ない3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、経済的に製造する方法が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、感熱記録材料の顔色剤として有用な3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることができる3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、原料である4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリの総量と、地肌カブリ成分である5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダンの生成量との因果関係をつきとめ、原料の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリ総量を低減することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを、地肌カブリ成分が少なく、高収率で得ることが

できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して0.5~20当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応させることを特徴とする3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、及び、(2) 4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して、0.01~1重量%のアミン化合物及び/又は0.01~1重量%の酸化防止剤を添加する第1項記載の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(3) 酸が、硫酸又はリン酸である第1項記載の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、及び、(4) 酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤である第2項記載の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明方法においては、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを加熱転位させて3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して0.5~20当量倍の酸を添加したのち加熱転位反応させる。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応は、無溶媒、又は、高沸点を有する脂肪族炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤などの不活性非水溶性有機溶剤中で、190~220℃に加熱することにより行うことができる。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリの量は、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンをジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤に溶解し、酸を用いて滴定することにより測定することができる。原料とする4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリは微量なので、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを有機溶媒に溶解し、所定量の水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを添加したのち、塩酸などを用いて滴定し、ブランクテストと比較して、含有されるアルカリ総量を水酸化ナトリウムの量に換算することによって求めることが好ましい。

【0006】4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンは、通常は4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとアリルハライドを、有機溶媒中において、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩などのアルカリの存在下に、脱ハロゲン化水素反応を行うことによって製造される。したがって、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリには、アルカ

リ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、4-アリルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などがある。これらのアルカリの量は、酸を用いて滴定し、例えば、水酸化ナトリウムの量に換算したアルカリ総量として表すことができる。3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの原料とする4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリは、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとアリルハライドの反応によって得られた反応混合物から4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの結晶を分離する前に、酸の添加による中和を行ったり、あるいは、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの結晶を純水を用いて洗浄することにより、低減することができる。しかし、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリを、完全に除去することは難しく、微量のアルカリの存在が避けられない。

20 【0007】4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリを水による洗浄などにより除去し、アルカリ総量を低減して加熱転位反応すると、地肌カブリ成分である5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダンをはじめ、3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン、3-アリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなどの副生成物の生成をある程度抑制することができるが、さらに酸を添加して反応することにより、地肌カブリ成分などの副生成物の生成をいっそう抑制することができる。アルカリ総量が多い状態で、酸を添加することなく4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを原料に用いて加熱転位反応すると、地肌カブリ成分などの生成が促進され、また、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンからも副生成物が発生して、精製が困難となり、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度が低下し、地肌カブリ成分除去のために収率が低下し、あるいは、顕色剤として使用したときに地肌カブリの発生の原因となる。しかし、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに酸を添加して加熱転位反応することにより、アルカリ総量が多い原料を用いても、地肌カブリ成分などの副生成物の生成を抑制することができる。

40 【0008】本発明方法においては、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリに対して0.5~20当量倍、好ましくは0.9~10当量倍、より好ましくは1~3当量倍の酸を添加する。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに酸を添加したのちに加熱転位反応させることにより、地肌カブリ成分の生成を抑制することができ、高純度の3,3'-ジアリル-

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で得ることができる。酸の添加量がアルカリに対して0.5当量倍未満であると、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応に際して、5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホン-1-オキサ-2-メチルインダンなどの地肌カブリ成分を抑制することができず生成量が増加するおそれがある。酸の添加量がアルカリに対して2.0当量倍を超えると、反応の副生成物の量が増加するとともに、反応生成物の着色が強くなるおそれがある。本発明方法に用いる酸に特に制限はなく、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、亜リン酸、硝酸などの無機酸、蟻酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸などを挙げることができる。これらの酸は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの中で、硫酸及びリン酸を特に好適に使用することができる。

【0009】本発明方法においては、アミン化合物及び/又は酸化防止剤を添加して4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応を行うことが好ましい。使用するアミン化合物に特に制限はなく、例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチルアミノピリジン、ベンゾトリアゾール、ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルベンジルアミンなどを挙げることができる。これらのアミン化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応をアミン化合物の存在下に行うことにより、アミン化合物が主反応の進行を促進して、副生成物の生成を抑制することができる。アミン化合物の添加量は、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して0.01~1重量%であることが好ましく、0.05~0.7重量%であることがより好ましい。アミン化合物の添加量が、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して0.01重量%未満であると、副生成物の生成を抑制する効果が十分に発揮されないおそれがある。アミン化合物の添加量が、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1重量%を超えると、過剰なアミン化合物が転位反応により生成したフェノール性水酸基に配位したり、錯体や塩を形成して、逆に副反応を助長して地肌カブリ成分が増加するおそれがある。

【0010】本発明方法に用いる酸化防止剤に特に制限はなく、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノエチルエーテル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどのフェノール系酸化防止剤、3,

3'-チオジプロピオン酸ジドデシル、3,3'-チオジプロピオン酸ジテトラデシル、3,3'-チオジプロピオン酸ジオクタデシルなどの硫黄系酸化防止剤、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニルイソデシル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)などのリン系酸化防止剤などを挙げることができる。これらの酸化防止剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの酸化防止剤の中で、フェノール系酸化防止剤を特に好適に用いることができる。4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応を酸化防止剤の存在下で行うことにより、反応の進行に伴う着色を抑制することができる。酸化防止剤の添加量は、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して0.01~1重量%であることが好ましく、0.05~0.7重量%であることがより好ましい。酸化防止剤の添加量が、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して0.01重量%未満であると、着色を抑制する効果が十分に発揮されないおそれがある。酸化防止剤の添加量が、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1重量%を超えると、反応の副生成物が増加するおそれがある。本発明方法により4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンの加熱転位反応を行ったのち、反応混合物をアルカリで抽出し、さらに溶剤抽出や、洗浄、酸析、再結晶、活性炭精製などの操作により精製を行い、感熱記録材料の顕色剤として優れた性能を有する高純度の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを得ることができる。

【0011】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに含有されるアルカリ総量(ppm、重量比)は、4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン30.0gをジメチルスルホキシド450gに溶解し、1/50モル/L水酸化ナトリウム水溶液10mLを添加したのち、1/100モル/L塩酸を用いて滴定し、ブランクテストと比較して、含有アルカリ総量を水酸化ナトリウムに換算することにより求めた。

実施例1

四ツ口フラスコに、水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が50ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413g、パラフィン系溶剤[出光興産(株)、ダイアナフレシアW-8]275g、灯油[大協石油(株)]275g及び濃硫酸0.025gを仕込んだ。硫酸の添加量は、アルカリ総量の1.0当量倍である。窒素気流下、205~210℃で7時間加熱転位反応させた。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以下、ジ転位

体と略す。) 92.4%、5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホン-1-オキサー-2-メチルインダン(以下、インダン体と略す。) 1.5%、3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン(以下、モノ転位体と略す。) 1.9%、3-アリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(以下、モノアリル体と略す。) 0.7%であった。この反応混合物を冷却して、13重量%水酸化ナトリウム水溶液715gを添加して攪拌し、静置分離したのち、下層のアルカリ水溶液を四ツ口フラスコに仕込み、さらに水を添加して、固形分濃度30重量%に調整した。この抽出液に、活性炭〔二村化学工業(株)、太閤S〕82.6gを添加し、40℃で1時間、活性炭処理をして、40℃で活性炭をろ別し、水100gで洗浄した。活性炭処理された処理液を4ツ口フラスコに仕込み、水を添加して、固形分濃度20重量%に調整し、25重量%硫酸410gを3時間で滴下して酸析したのち、pHを4.5に調整して1時間攪拌した。析出した結晶をろ別し、水350gを用いて洗浄したのち、乾燥して、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品343gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.2%であった。

【0012】実施例2

四ツ口フラスコに、水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が50ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413g、パラフィン系溶剤〔出光興産(株)、ダイアナフレシアW-8〕275g、灯油〔大協石油(株)〕275g、N,N-ジメチルアニリン0.4g、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4g及び濃硫酸0.025gを仕込んだ。硫酸の添加量は、アルカリ総量の1.0当量倍である。窒素気流下、205~210℃で7時間加熱転位反応した。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6%、モノ転位体1.9%、モノアリル体0.5%であった。この反応混合物を冷却して、13重量%水酸化ナトリウム水溶液715gを添加して攪拌し、静置分離したのち、下層のアルカリ水溶液を四ツ口フラスコに仕込み、さらに水を添加して、固形分濃度30重量%に調整した。この抽出液に、活性炭〔二村化学工業(株)、太閤S〕82.6gを添加し、40℃で1時間、活性炭処理をして、40℃で活性炭をろ別し、水100gで洗浄した。活性炭処理された処理液を4ツ口フラスコに仕込み、水を添加して、固形分濃度20重量%に調整し、25重量%硫酸410gを3時間で滴下して酸析したのち、pHを4.5に調整して1時間攪拌した。析出した結晶をろ別し、水350gを用いて洗浄したのち、乾燥して、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品351

gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.8%、インダン体0.1%であった。

【0013】実施例3

実施例2と同様な加熱転位反応後の反応混合物を用い、13重量%水酸化ナトリウム水溶液715gを添加し、静置分離したのち、四ツ口フラスコに下層のアルカリ水溶液と活性炭〔武田薬品工業(株)、カルボラフィン6〕39.0gを仕込み、80℃にて1時間、活性炭処理をして、80℃で活性炭をろ別した。活性炭処理された処理液を四ツ口フラスコに仕込み、60℃で50重量%硫酸184gを滴下して酸析し、析出した結晶をろ別した。四ツ口フラスコにろ別した結晶と二塩化エタン780gを仕込み、イソプロパノール9.4gを添加して1時間加熱還流したのち、25℃まで冷却した。析出した結晶をろ別し、二塩化エタン300gを用いて洗浄し、乾燥して、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品330gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.2%、インダン体0.2%であった。

実施例4

濃硫酸0.025gの代わりに、濃硫酸0.05gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。硫酸の添加量は、アルカリ総量の2.0当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体93.2%、インダン体1.2%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.5%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品351gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.5%、インダン体0.1%であった。

【0014】実施例5

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が50ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413gの代わりに、水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が100ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413gを使用し、濃硫酸0.025gの代わりに、濃硫酸0.10gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。硫酸の添加量は、アルカリ総量の2.0当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体93.0%、インダン体1.4%、モノ転位体2.0%、モノアリル体0.7%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品351gを得た。得られた3,3'-ジアリ

ル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.4%、インダン体0.2%であった。

実施例6

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が50ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン4.13gの代わりに、水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が20ppm(重量比)の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン4.13gを使用し、濃硫酸0.025gの代わりに、濃硫酸0.01gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。硫酸の添加量は、アルカリ総量の1.0当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体93.2%、インダン体1.0%、モノ転位体1.9%、モノアリル体0.6%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品35.9gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.7%、インダン体0.1%であった。

[0015] 実施例7

N,N-ジメチルアニリン0.4gとヒドロキノモノメチルエーテル0.4gの代わりに、N,N-ジメチルアニリン0.2gとヒドロキノモノメチルエーテル0.2gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6%、モノ転位体2.0%、モノアリル体0.7%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品34.7gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.2%であった。

実施例8

N,N-ジメチルアニリン0.4gとヒドロキノモノメチルエーテル0.4gの代わりに、N,N-ジメチルアニリン2.8gとヒドロキノモノメチルエーテル2.8gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.3%、インダン体1.7%、モノ転位体1.9%、モノアリル体0.5%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品34.3gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.2%、インダン体0.3%であった。

[0016] 実施例9

N,N-ジメチルアニリン0.4gの代わりに、N,N-ジメチルベンジルアミン0.4gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6%、モノ転位体1.9%、モノアリル体0.6%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品34.7gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.2%であった。

実施例10

実施例2で使用したN,N-ジメチルアニリン0.4gの代わりに、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン0.4gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.4%、インダン体1.7%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.7%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品34.3gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.2%であった。

[0017] 実施例11

ヒドロキノモノメチルエーテル0.4gの代わりに、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.4gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6%、モノ転位体2.0%、モノアリル体0.6%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品35.1gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.4%、インダン体0.2%であった。

実施例12

ヒドロキノモノメチルエーテル0.4gの代わりに、2,2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)0.4gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン体1.6%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.6%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品34.7gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.2%であった。

率)は、ジ転位体97.4%、インダン体0.2%であった。

【0018】実施例13

濃硫酸0.025gの代わりに、85重量%リン酸0.05gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。リン酸の添加量は、アルカリ総量の2.5当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.5%、インダン体1.7%、モノ転位体1.4%、モノアリル体0.7%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品343gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.3%であった。

実施例14

濃硫酸0.025gの代わりに、85重量%リン酸0.25gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして加熱転位反応を行った。リン酸の添加量は、アルカリ総量の12.6当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.8%、インダン体1.5%、モノ転位体2.4%、モノアリル体0.4%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品351gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.4%、インダン体0.3%であった。

【0019】実施例15

濃硫酸0.025gの代わりに、亜リン酸0.05gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。亜リン酸の添加量は、アルカリ総量の2.4当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.4%、インダン体1.7%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.6%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品343gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.3%、インダン体0.3%であった。

実施例16

濃硫酸0.025gの代わりに、亜リン酸0.25gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。亜リン酸の添加量は、アルカリ総量の11.8当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.6%、インダン体1.6%、モノ転位体1.8%、モノアリル体0.4%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェ

ニルスルホン精製品347gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.4%、インダン体0.2%であった。

【0020】実施例17

濃硫酸0.025gの代わりに、濃塩酸0.082gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。塩酸の添加量は、アルカリ総量の1.6当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.2%、インダン体1.8%、モノ転位体2.1%、モノアリル体0.5%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品339gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.2%、インダン体0.3%であった。

実施例18

濃硫酸0.025gの代わりに、酢酸0.05gを仕込んだ以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。酢酸の添加量は、アルカリ総量の1.6当量倍である。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体92.2%、インダン体1.8%、モノ転位体2.2%、モノアリル体0.7%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品339gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体97.2%、インダン体0.3%であった。

【0021】比較例1

濃硫酸0.025gを仕込まなかった以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体90.1%、インダン体3.6%、モノ転位体2.2%、モノアリル体1.0%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品322gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体95.8%、インダン体0.5%であった。

比較例2

比較例1と同様な加熱転位反応後の反応混合物を用い、実施例3と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品281gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比(面積百分率)は、ジ転位体95.1%、インダン体0.5%であった。

【0022】比較例3

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が50ppm (重量比) の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413gの代わりに、水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が100ppm (重量比) の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413gを使用し、濃硫酸0.025gを仕込まなかった以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体86.9%、インダン体7.5%、モノ転位体2.2%、モノアリル体1.4%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品318gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体92.9%、インダン体2.0%であった。

比較例4

水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量が50ppm (重量比) の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスル

ホン413gの代わりに、水で結晶を洗浄して水酸化ナトリウムに換算した含有アルカリ総量を5ppm (重量比) にした4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン413gを使用し、濃硫酸0.025gを仕込まなかった以外は、実施例2と同様にして、加熱転位反応を行った。加熱転位反応後の反応混合物のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体92.3%、インダン体1.8%、モノ転位体1.8%、モノアリル体0.8%であった。さらに、実施例2と同様に処理することにより、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品330gを得た。得られた3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品のHPLC組成比 (面積百分率) は、ジ転位体97.1%、インダン体0.3%であった。実施例1~18及び比較例1~4の酸、アミン及び酸化防止剤の種類と添加量を第1表に、加熱転位反応物組成、精製品収率及び精製品組成を第2表に示す。ただし、組成は、HPLC組成比 (面積百分率) である。

【0023】

【表1】

第1表-1

	アルカリ総量 (ppm)	酸		アミン		酸化防止剤	
		種類	添加量 (当量倍)	種類	添加量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)
実施例1	50	硫酸	1.0	—	—	—	—
実施例2	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例3	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例4	50	硫酸	2.0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例5	100	硫酸	2.0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例6	20	硫酸	1.0	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例7	50	硫酸	1.0	DMA	0.05	HQME	0.05
実施例8	50	硫酸	1.0	DMA	0.7	HQME	0.7
実施例9	50	硫酸	1.0	DMBA	0.1	HQME	0.1
実施例10	50	硫酸	1.0	DMAP	0.1	HQME	0.1
実施例11	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	DBHT	0.1
実施例12	50	硫酸	1.0	DMA	0.1	MBMP	0.1

【0024】

【表2】

第1表-2

	アルカリ総量 (ppm)	酸		アミン		酸化防止剤	
		種類	添加量(当量倍)	種類	添加量(重量%)	種類	添加量(重量%)
実施例13	50	リン酸	2.5	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例14	50	リン酸	12.6	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例15	50	亜リン酸	2.4	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例16	50	亜リン酸	11.8	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例17	50	塩酸	1.6	DMA	0.1	HQME	0.1
実施例18	50	酢酸	1.6	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例1	50	—	—	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例2	50	—	—	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例3	100	—	—	DMA	0.1	HQME	0.1
比較例4	5	—	—	DMA	0.1	HQME	0.1

[注] DMA:ジメチルアニリン

DMBA:ジメチルベンジルアミン

DMAP:ジメチルアミノピリジン

HQME:ヒドロキノンモノメチルエーテル

DBHT:ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン

MBMP:2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)

[0025]

[表3]

第2表-1

	加熱転位反応物組成(%)				精製品収率 (%)	精製品組成(%)	
	ジ転位体	インダン体	モノ転位体	モノアリアル体		ジ転位体	インダン体
実施例1	92.4	1.5	1.9	0.7	83	97.3	0.2
実施例2	92.5	1.6	1.9	0.5	85	97.8	0.1
実施例3	92.5	1.6	1.9	0.5	80	97.2	0.2
実施例4	93.2	1.2	2.1	0.5	85	97.5	0.1
実施例5	93.0	1.4	2.0	0.7	85	97.4	0.2
実施例6	93.2	1.0	1.9	0.6	87	97.7	0.1
実施例7	92.5	1.6	2.0	0.7	84	97.3	0.2
実施例8	92.3	1.7	1.9	0.5	83	97.2	0.3
実施例9	92.5	1.6	1.9	0.6	84	97.3	0.2
実施例10	92.4	1.7	2.1	0.7	83	97.3	0.2
実施例11	92.5	1.6	2.0	0.6	85	97.4	0.2
実施例12	92.5	1.6	2.1	0.6	84	97.4	0.2

[0026]

[表4]

第2表-2

	加熱転位反応物組成 (%)				精製品収率 (%)	精製品組成 (%)	
	ジ転位体	インダン体	モノ転位体	モノアリル体		ジ転位体	インダン体
実施例13	92.5	1.7	1.4	0.7	83	97.3	0.3
実施例14	92.8	1.5	2.4	0.4	85	97.4	0.3
実施例15	92.4	1.7	2.1	0.6	83	97.3	0.3
実施例16	92.6	1.6	1.8	0.4	84	97.4	0.2
実施例17	92.2	1.8	2.1	0.5	82	97.2	0.3
実施例18	92.2	1.8	2.2	0.7	82	97.2	0.3
比較例1	90.1	3.6	2.2	1.0	78	95.8	0.5
比較例2	90.1	3.6	2.2	1.0	68	95.1	0.5
比較例3	86.9	7.5	2.2	1.4	77	92.9	2.0
比較例4	92.3	1.8	1.8	0.8	80	97.1	0.3

【注】ジ転位体：3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

インダン体：5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダン

モノ転位体：3-アリル-4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン

モノアリル体：3-アリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン

【0027】原料の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに硫酸を添加した実施例1~12では、原料に酸を添加しない比較例1~3と比べて、5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダンの生成量が減少し、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品の純度及び収率が向上している。原料の4,4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン水を洗浄してアルカリ総量を減らした比較例4と比べても、硫酸を添加するという簡単な操作により、同等以上の効果が発現している。原料にリン酸を添加した実施例13~14、亜リン酸を添加した実施例15~16、塩酸を添加した実施例17及び酢酸を添加した実施例18においても、比較例1~

3と比べて、5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダンの生成量が減少し、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン精製品の純度及び収率が向上している。

【0028】

【発明の効果】本発明方法によれば、原料の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに酸を添加するという簡単な操作により、感熱記録材料の顔色剤として好適に用いることができる地肌カブリの少ない高純度の3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを高収率で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 西川 誠

福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内

(72)発明者 高橋 俊章

福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB30

4H006 AA02 AC27 BA50 BA51 BA66

BD10 BE03 BE04

4H039 CA60 CI10